

PHOTOVOLTAIC SHEET AS WELL AS SOLAR POWER GENERATING UNIT AND POWER GENERATING DEVICE USING IT

Publication number: JP2003257509 (A)

Publication date: 2003-09-12

Inventor(s): MIYASAKA TSUTOMU +

Applicant(s): TOIN GAKUEN +

Classification:


- international: **H01L31/04; H01M14/00; H01M2/22;** (IPC1-7): H01L31/04; H01M14/00; H01M2/22

- European: Y02E10/54D

Application number: JP20020060938 20020306

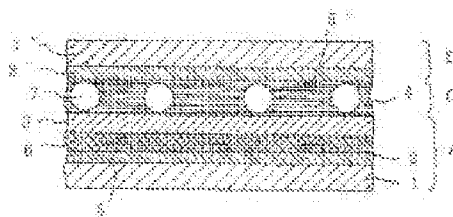
Priority number(s): JP20020060938 20020306

Also published as:

 JP4233260 (B2)

Abstract of JP 2003257509 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel photovoltaic sheet and a novel solar power generating unit or a power generating device utilizing its physicality which maintain characteristics of a small environmental impact load and yet has physicality of well adapting itself to the requirement for feed bending. ; **SOLUTION:** With the photovoltaic sheet consisting of an electrode A with porous semiconductor layers dye-sensitized through transparent conductive layers laminated on a transparent support sheet, an electrode B with transparent conductive layers on the transparent support sheet, and an electrolyte aqueous solution layer C inserted between and in contact with the porous semiconductor layer and the transparent conductive layer, transparent support bodies of the electrodes A, B are formed of a flexible material, on which, a lead wire is arranged to collect generated power in at least one of the transparent conductive layers and a mechanism of continuously supplying an electrolyte aqueous solution of water to the electrolyte aqueous solution layer C with the use of capillary action.; With the use of this sheet, a solar power generating unit and a solar power generating device by coupling a plurality of them in series or in parallel. ; **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-257509
(P2003-257509A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

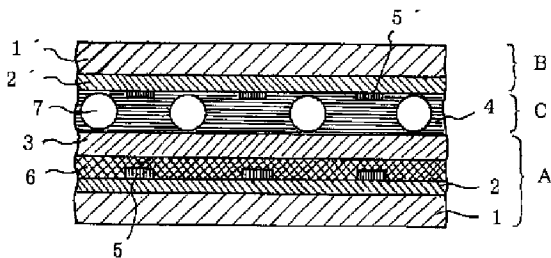
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		2/22	Z 5 H 0 2 2
H 0 1 M 2/22		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)			
(21) 出願番号	特願2002-60938 (P2002-60938)	(71) 出願人	593232206 学校法人桐蔭学園 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614番地
(22) 出願日	平成14年3月6日 (2002.3.6)	(72) 発明者	宮坂 力 東京都町田市玉川学園2-13-17
		(74) 代理人	100071825 弁理士 阿形 明 (外1名)
		Fターム (参考)	5F051 AA14 AA20 BA05 CB15 DA01 FA03 GA05 5H022 AA16 CC02 EE01 EE05 EE06 5H032 AA06 AS06 AS16 CC09 CC11 CC14 CC16 EE02 EE04 EE07 EE10 EE16 EE18

(54) 【発明の名称】 光発電体シート、それを用いた太陽光発電用ユニット及び発電装置

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷が低いという特徴を維持しながら長期間にわたって安定した出力を維持し、しかも屈曲自在という要求にも十分に対応しうる物性を有する新規な光発電体シート及びその物性を利用した新規な太陽光発電用ユニット又は発電装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体シート上に透明導電性層を介して色素増感された多孔質半導体層を積層してなる電極Aと、透明支持体シート上に透明導電性層を積層してなる電極Bと、両者間に多孔質半導体層と透明導電性層に接して電解質水溶液層Cを間挿した構造を有する光発電体シートにおいて、電極A及びBの透明支持体をたわみ性材料で形成するとともに、その上に少なくとも1つの透明導電性層に発生電力を集めるためのリード線を配置し、かつ前記電解質水溶液層Cに対し毛管作用を利用して電解質水溶液又は水を連続的に補給する機構を付設したたわみ性光発電体シートであり、これを用いて太陽光発電用ユニットを、及びこのユニットを複数個直列又は並列に連結して太陽光発電装置を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体シート上に透明導電性層を介して色素増感された多孔質半導体層を積層してなる電極Aと、透明支持体シート上に透明導電性層を積層してなる電極Bと、両者間に多孔質半導体層と透明導電性層に接して電解質水溶液層Cを間挿した構造を有する光発電体シートにおいて、電極A及びBの透明支持体をたわみ性材料で形成するとともに、その上に少なくとも1つの透明導電性層に発生電力を集めるためのリード線を配置し、かつ前記電解質水溶液層Cに対し毛管作用を利用して電解質水溶液又は水を連続的に補給する機構を付設したことを特徴とするたわみ性光発電体シート。

【請求項2】 電解質水溶液又は水が、外部に設けられた保水材料から浸透圧により毛管を介して補給される請求項1記載のたわみ性光発電体シート。

【請求項3】 透明支持体シートが透明合成樹脂シートである請求項1又は2記載のたわみ性光発電体シート。

【請求項4】 透明合成樹脂シートが、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタン又はポリイミドのシートである請求項3記載のたわみ性光発電体シート。

【請求項5】 色素増感された多孔質半導体層が、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化スズの中から選ばれた少なくとも1種を含有する請求項1ないし4のいずれかに記載のたわみ性光発電体シート。

【請求項6】 植物の葉状に形成し、リード線を葉脈状に配置した請求項1ないし5のいずれかに記載のたわみ性光発電体シート。

【請求項7】 リード線が炭素材料及び金属材料の中から選ばれた少なくとも1種で構成された請求項1ないし6のいずれかに記載のたわみ性光発電体シート。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載のたわみ性光発電体シートを用いた太陽光発電用ユニット。

【請求項9】 請求項8に記載の太陽光発電用ユニットを複数個直列又は並列に連結した太陽光発電装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、観葉植物や屋外装飾品に加工するのに好適なシート状のたわみ性（機械的にフレキシブルな）光発電体シート、それを用いた環境負荷の低い太陽光発電用ユニット及び発電装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エネルギー変換や光センシングを目的とする技術分野において広く利用されている光電変換手段では、耐久性及び効率の点から、シリコンのp-n接合半導体や化合物半導体を用いる固体素子が主流となっており、高エネルギー変換効率を目指す太陽電池においても、これまで単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモル

ファスシリコン、テルル化カドミウム、セレン化インジウム銅のような固体接合を利用した光電池がこれまでに多数提案されている。

【0003】しかしながら、これらの固体接合を利用する光電池は、一般にその素子製造に際し、高温を必要としたり、真空技術を用いた成膜や積層を必要とするため、ばく大なエネルギーを消費しなければならない上に、二酸化炭素の排出量が大きく、環境負荷の点で大きなリスクを有している。また、民生用商品として普及させるためにコストの点で有力なアモルファスシリコン太陽電池は、太陽光に対して800nmまでの可視光を利用可能であり、しかも10%近いエネルギー変換効率を与えることができるが、その製造に真空蒸着技術を欠かせない点で前記と同様のリスクを避けることができない。

【0004】一方、自然界のバイオマスによる光合成は、完全な環境循環型エネルギー変換システムであり、太陽光を最大1%程度の効率で変換することが知られている。このシステムは、前記のアモルファスシリコン太陽電池よりもエネルギー変換効率は低いが、環境負荷のリスクを生じることはないという利点がある。しかしながら、このシステムは生物サイクルに依存するため、アモルファスシリコン太陽電池のように長期間にわたって安定した出力を供給することはできないという欠点がある。

【0005】ところで、最近に至り、色素増感半導体微粒子を用いた光電変換素子が提案され[「ネイチュア(Nature)」, 第353巻, 第737~740ページ(1991年)、米国特許第4927721号明細書]、光合成をモデルとする湿式の太陽電池として注目されている。そして、この光電変換素子においては、例えば、耐光性の優れたルテニウム錯体のような色素を用いて増感された二酸化チタン多孔質薄膜が光吸収体として用いられ、低コストという利点はあるが、酸化還元電解質溶液を用いるため、酸化還元剤の安定性低下や電解質溶液の外部リークに起因して持続性が低下するのを免れないという欠点がある。しかも、この光吸収体はガラス板のような硬質透明基板上に担持されているため、屈曲自在の材料として用いることができず、おのずから用途が制限されるのを免れない。これらの理由により湿式太陽電池は、環境負荷抑制及び環境循環性において大きな実現可能性をもつにもかかわらず、まだ実用化の段階に至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、色素増感された多孔質半導体を利用した湿式太陽電池における欠点を克服し、環境負荷が低いという特徴を維持しながら長期間にわたって安定した出力を維持し、しかも屈曲自在という要求にも十分に対応する物性を有する新規な光発電体シート及びその物性を

利用した新規な太陽光発電ユニット又は発電装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、グリーンケミストリーの評価に照らして環境負荷抑制及び環境循環性に対し優れている湿式太陽電池を実用化することについて鋭意研究を重ねた結果、色素、特に有機色素で増感された多孔質半導体薄膜を担持させる透明基板をたわみ性材料とするとともに、電解質溶媒として水を用い、かつ毛管作用を利用して電解質水溶液を持続的に補給することにより、屈曲自在でかつ長期間にわたり安定した出力を維持できる、環境負荷の低い湿式太陽電池が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は、透明支持体シート上に透明導電性層を介して色素増感された多孔質半導体層を積層してなる電極Aと、透明支持体シート上に透明導電性層を積層してなる電極Bと、両者間に多孔質半導体層と透明導電性層に接して電解質水溶液層Cを間挿した構造を有する光発電体シートにおいて、電極A及びBの透明支持体をたわみ性材料で形成するとともに、その上に少なくとも1つの透明導電性層に発生電力を集めるためのリード線を配置し、かつ前記電解質水溶液層Cに対し毛管作用を利用して電解質水溶液又は水を連続的に補給する機構を付設したことを特徴とするたわみ性光発電体シート、このたわみ性光発電体シートを用いた太陽光発電ユニット、及びこのユニットを複数個直列又は並列に連結した太陽光発電装置を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】次に添付図面に従って本発明を詳細に説明する。図1は、本発明たわみ性光発電体シートの構造の1例を示す断面図であって、たわみ性透明支持体シート1の上に透明導電性層2を介して色素増感された多孔質半導体層3が積層され、電極Aが形成されている。一方、電極Aの対極をなす電極Bはたわみ性透明支持体シート1とその上に積層された透明導電性層2から構成され、電極Aと電極Bの間には電解質水溶液4からなる電解質層Cが間挿されている。5及び5'は、上下の透明導電性層2及び2'に設けられた発生する電力を集めるためのリード線であり、6は多孔性半導体層3を担持する透明導電性層2が対極と電気的に短絡するのを防止するために設けられた下塗り層であり、7、…は電極Aと電極Bとが電氣的に接触するのを防止するためのスペーサとしての役割を果たしている微粒子材料である。

【0010】このような構成をもつ本発明たわみ性光発電体シートは、1種の光電気化学電池すなわち電気化学光電池であって、2つの電極すなわち電極Aと電極Bとの間に電荷輸送層としての役割を果たすイオン導電性電解質水溶液層Cが配置されている。電極Aの半導体層とし

ては、通常n型半導体が用いられ、この半導体上の増感色素は、光励起下に電子を半導体に与え、アノード方向に方向が制御された増感光電流を生じる。そして、n型半導体の伝導帯に導入された励起電子は、半導体の表面からバルクに移行し、半導体が担持された電極Aに達する。

【0011】一方、電子を半導体に与えた後の色素分子は、電子が欠損した酸化体ラジカルになるが、色素に接する電解質水溶液中のイオン性還元剤によって電子的に還元され再生される。また、電極Aに達した電子は外部回路を通して対極Bに移行し、この際、光励起下で発生する電流が外部回路において光アノード電流として観測される。これに対し、色素がp型半導体に吸着され、これを増感する場合には、増感電流の流れる方向が逆になるので光カソード電流の発生が予測される。

【0012】本発明においては、支持体1、1'としてたわみ性をもつ透明支持体シートが用いられる。このような透明支持体シートとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンのようなポリオレフィン類、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィンなどの透明合成樹脂からなるシートを挙げることができるが、好ましいのは、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート又はポリウレタンあるいはそれらの誘導体から選ばれるポリマーであり、耐熱性に優れる点でポリイミド又はその誘導体の中で無色透明のものが特に好ましい。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、2種以上を複合化したものでもよい。

【0013】また、この支持体1、1'上に積層させる透明導電性層2、2'としては、通常、導電性の金属酸化物(フッ素ドーパ酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物(ITO)、金属の薄膜(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム)、炭素材料などが用いられる。好ましいのは酸化スズやITOに代表される透過率の高い金属酸化物の層である。導電性金属酸化物の被覆量はたわみ性透明支持体1m²当たり0.01~100gの範囲であり、厚さは0.02~10μm程度が好ましい。この導電層は2種以上を積層したり、複合化させたものでもよい。上記の樹脂製支持体と透明導電性層が一体化してできる導電性支持体は、光学的に透明でフレキシブルであり、その表面抵抗は低いほど好ましい。また、表面抵抗の範囲は100Ω/□以下、好ましくは40Ω/□以下である。

【0014】次に透明導電性層2及び2'上に配置され

るリード線5, …及び5', …は導電性支持体の表面抵抗を低くし、かつ発生した電力を集める役目を果たすもので、その素材としては、電気伝導性の高い銅、銀、金、白金、チタン、アルミニウム、ニッケルなどの金属や、グラファイト、黒鉛、グラシーカーボン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンなどの炭素材料が好適である。金属リード線の場合は透明樹脂基板に蒸着、スパッタリングなどにより配置し、その上に酸化スズ又はITO膜からなる透明導電性層を設けるのが好ましい。

【0015】本発明のたわみ性光発電シートにおいて、最も重要な役割を果す色素増感された多孔質半導体層3を構成する半導体の材料としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体のほかに、金属の酸化物及び金属カルコゲニド（例えば硫化物、セレン化物など）に代表されるいわゆる化合物半導体又はペロブスカイト構造を有する化合物などを使用することができる。これら酸化物及びカルコゲニドの金属としては、例えばチタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物などが挙げられる。また、化合物半導体の例としては、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウムなどのリン化物、ガリウムヒ素、銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウム-硫化物などが挙げられる。半導体には伝導に関わるキャリアが電子であるn型とキャリアが正孔であるp型が存在するが、本発明においてはn型を用いるのが変換効率の点で好ましい。

【0016】本発明で好ましく用いられるn型の無機半導体としては、 TiO_2 、 TiSrO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 WO_3 、 Si 、 CdS 、 CdSe 、 V_2O_5 、 ZnS 、 ZnSe 、 SnSe 、 KTaO_3 、 FeS_2 、 PbS 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 などがある。これらのうち最も好ましいn型半導体は酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化スズ（ SnO_2 ）であり、これらの半導体の複数を複合させた半導体材料も用いることができる。

【0017】多孔質半導体層は半導体の超微粒子が焼結又は融着した構造を有し、その粒径は、一次粒子の平均粒径で5～100nm、特に5～50nmのものが好ましい。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合することもできる。

【0018】なお、多孔質半導体を担持する樹脂製の導電性支持体が対極と電気的に短絡することを防止するなどの目的のため、予め導電性支持体と多孔質半導体層の

間に設ける下塗り層6としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、特に TiO_2 が好ましい。この下塗り層は、例えばElectrochim. Acta 40、643～652（1995）に記載されているスプレーパイロリシス法その他、スパッタ法などにより設けることができる。この下塗り層の好ましい膜厚は5～1000nm以下、特に10～500nmである。

【0019】前記の多孔質半導体層3を構成する超微粒子は、例えば公知のゾルーゲル法や気相熱分解法（2001年技術教育出版社発行、柳田祥三監修、「色素増感太陽電池の基礎と応用」又は1995年技術情報協会発行、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」参照）によって調製することができる。

【0020】次に、前記の多孔質半導体層に吸着させ、半導体を増感するのに用いる色素としては、例えば有機金属錯体色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、メチン系色素を挙げることができ、これらの色素は、光電変換すなわち光発電に際し、波長域の拡大、特定波長域への制御などの目的で用いられる。これらの色素は単独で用いてもよいし、必要に応じ2種以上を混合して用いてもよい。

【0021】色素は、半導体微粒子の表面に対して吸着性のある適当な結合基を有しているのが好ましい。このような結合基としては、例えばCOOH基、OH基、 SO_3H 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基又は $-\text{OP}(\text{OH})_2$ 基のような酸性基、あるいはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート又は α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。

【0022】色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素又はルテニウム錯体色素が好ましい。このようなルテニウム錯体色素は、例えば米国特許第4927721号明細書、同第5525440号明細書、特開平7-249790号公報、特表平10-504512号公報、欧州特許第98/50393号公報、特開2000-26487号公報などに記載されている。

【0023】本発明で用いるのに特に好適な色素は天然に存在する色素とその合成化学的誘導体であり、これらは環境負荷を低くした素子作製の目的で用いられる。これらの天然由来の色素としては、植物光合成に関わる色素、例えばクロロフィルa、クロロフィルb、フェオフィチン類、バクテリオクロロフィル類などのほか、ハイビスカスなどの花から抽出される赤色色素など多くの草花あるいは野菜に含まれる色素を挙げることができる。

【0024】多孔質半導体層中の色素の含有量は、多孔質半導体層の単位面積1m²当り0.01～100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当り0.01～1mmolの範囲であるのが好ましい。この吸着に際しては、色素間の

凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、共吸着させることもできる。この目的で有効な化合物は界面活性を示す化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物やアルキルスルホン酸塩類、エアロゾル (AEROSOL) などの商品名で知られるスルホコハク酸系の界面活性剤が挙げられる。

【0025】本発明のたわみ性光発電体シートにおいては、前記したたわみ性透明支持体シート1の上に透明導電性層2を介して色素増感された多孔質半導体層3を積層してなる電極Aの対極として、たわみ性透明支持体シート1と透明導電性層2との積層体からなる電極Bが用いられるが、これらのたわみ性透明支持体シート1と透明導電性層2の素材としては、電極Aにおいて色素増感多孔質半導体層3を担持した透明支持体シート1及び透明導電性層2で用いた素材と同じものの中から適宜選択して用いることができる。そして、この電極Bの表面にも、所望に応じリード線を配置することができる。

【0026】次に電極Aと電極Bの間に間挿される電解質水溶液層Cは、水溶性電解質とそれを溶解する水及び酸化還元剤からなっている。この水は環境循環系の一部として補給することができる点で好ましい媒質である。また、水溶性電解質としては、電荷輸送層として慣用されている電気化学用支持塩の中から任意に選ぶことができる。

【0027】このようなものとしては、例えばKCl、NaCl、LiCl、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 のようなアルカリ金属のハロゲン化物や硫酸塩がある。他方、酸化還元剤としては、キノーン・ヒドロキノン混合物、アスコルビン酸などの有機系のものや、 S/S^{2-} 、 I_2/I^- のような無機系のものを挙げるることができる。また、LiI、NaI、KI、CsI、 CaI_2 のような金属ヨウ化物や、テトラアルキルアンモニウムヨージド、ピリジニウムヨージド、イミダゾリンヨージドのような第四級アンモニウム化合物などのヨウ素化合物も好適に用いられる。

【0028】そのほか、フェロシアン酸塩・フェリシアン酸塩やフェロセン・フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール・アルキルジスルフィドなどの硫黄化合物、ピオロゲン色素などをを用いることができる。これらの中で I_2 とLiIやピリジニウムヨージド、イミダゾリンヨージドなど第四級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。ヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。支持塩の濃度は0.1M以上5M以下であり、好ましくは0.2M以上1M以下である。

【0029】電解質水溶液層Cには、水溶性のポリマー〔ポリエチレンオキシド (PEO) 類、ポリビニルアル

コール (PVA) 類、カルボキシメチルセルロース (CMC) など〕やそれらのゲルあるいは天然の高分子材料〔寒天、ゼラチン、あるいはカルボキシメチルキチンなどの天然物の誘導体〕を必要に応じて添加し、層内の液体の粘度を上げることができる。

【0030】また、この電解質水溶液層Cはポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応などを利用して、電解質水溶液をゲル化 (固体化) させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる方法は公知である [エルセビア・アプライド・サイエンス (ELSEVIER APPLIED SCIENCE) 社発行、ジェイ・アール・マックカラム (J. R. MacCallum) 及びシー・エー・ビンセント (C. A. Vincent) 共編、「ポリマー・エレクトロライト・レビュー (Polymer Electrolyte Review) 1及び2」、特開平11-185863号公報]。

【0031】また、架橋反応により電解質をゲル化させる場合、ポリマーがもつ架橋可能な反応性基として、例えばアミノ基、含窒素複素環が挙げられ、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の化合物、例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロリド、イソシアネート、 α 、 β -不飽和スルホニル基、 α 、 β -不飽和カルボニル基、 α 、 β -不飽和ニトリル基などである。

【0032】この電解質水溶液層Cの中には、感光性電極 (樹脂製の導電性支持体と色素増感半導体層からなる電極) と対極との間の、電氣的短絡を防止する目的で、スペーサーとなる材料を混入し、介在させることができる。これらのスペーサーは、無機材料、有機材料のいずれでもよいが、球状でサイズの均一な粒子であり、また電極を物理的に傷つけないソフトな材料であるのが好ましい。このような材料としては、例えばナイロンビーズ、シリコンゴムビーズ、ポリマーラテックスビーズなどの耐水性のポリマーを挙げるることができる。

【0033】本発明のたわみ性光発電体シートにおいては、それを構成する電解質水溶液層Cが外部から毛管作用により連続的に供給される機構を備えることが必要である。このように毛管作用を利用することにより、外部から人為的、機械的な力を加えることなく、また特別な駆動装置を必要とせずに電解質水溶液又はその成分の水を連続的に補給することができる。

【0034】そして、この機構を用いれば、多孔質半導体層で用いる増感用色素も必要に応じて外部から補給することができる。すなわち、本発明のたわみ性光発電体シートを長期間にわたって稼働させると、多孔質半導体層に担持された色素が光や熱のような環境要因によって劣化したり、分解して減量する結果、その必要量を欠くことがあるが、このようなときに減量した色素を、色素溶

液として前記の電解質水溶液の補給と同じ方法でたわみ性光発電シート内に送り込んで補充することができる。この際の色素溶液は、水溶液でもよいし、水混和性有機溶剤と水との混合液に溶解した溶液でもよい。また、色素溶液を電解質水溶液と混合して同時に補給してもよい。

【0035】本発明でいう、電解質水溶液もしくはその成分である水が「連続的に供給される」とは、該電解質水溶液もしくは水が供給を中断させる操作をしない限り、それらもしくはそれらの一方の不足分に対して常時供給される、あるいは供給のできる状態にあることを意味する。すなわち、供給源である電解質水溶液もしくは水の貯蔵槽と光発電シートの電解質水溶液とは、流体として物理的に連結した構造をとり、貯蔵層の流体は光発電シート内に流入することができる。

【0036】また、毛管作用を利用して供給させるとは、毛管現象が電解質水溶液又はその成分である水の供給の力となっていることを意味する。この毛管現象とは毛細管やシート状の狭い間隙に該電解質水溶液又は水が浸入し、大気圧に逆らって上昇する現象を意味する。

【0037】本発明のたわみ性光発電シートにおいて、毛管作用を利用して補給される流体が水の場合には、浸透膜を併用し、その浸透圧の力を利用して供給力を増強することができる。この浸透膜は、光発電シートに水を供給する入口、又は全体的に水を供給する個所に設けるのが好ましい。この浸透膜としては、水分子は透過するが、塩イオンを透過しない半透過性のもの、例えばポリアミド系樹脂又はその複合体、セルロース系樹脂のものが用いられるが、これらはいずれも公知であり、市販品として入手することができる。

【0038】また、この際、所望ならば浸透膜に対して各種の保水効果のある有機又は無機材料を併用して、水の浸透効果を促進することができる。この保水効果のある有機材料としては、吸水性ポリマーが好適である。この吸水性ポリマーとしては、デンプン-ポリアクリロニトリル加水分解物、デンプン-ポリアクリル酸塩架橋物、カルボキシルメチルセルロース系、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸ソーダ架橋物などのポリマーのほか、市販の紙おむつなどに用いられる各種の合成ポリマーがある。これらの保水材料には、所望に応じ、水中のバクテリアの繁殖や水の腐敗を防止する目的で各種の防腐効果のある無機又は有機化合物を固体あるいは液体の形で含有させることができる。

【0039】図2は、以上のような構成のたわみ性光発電シートを葉の形状にデザインして加工し、観葉植物様の太陽光発電ユニットとした例を示す斜視図である。この図において、耐水性材料で作られた植木鉢8には保水材料9が収容され、この保水材料9には水補給用兼集電用基部10が立設され、各葉柄部11、…により

葉状に形成したたわみ性光発電シート（以下葉状シートという）12、…が保持されている。

【0040】図3は、この葉状シート12の細部を示す平面図で、葉柄部11の延長として葉部に導入されたリード線5がさらに分かれて、主葉脈13及び主葉脈から分岐した末端葉脈14、…を形成している。上記の基部10及び葉柄部11はリード線と同じ素材で作られた集電用リード線とともに保水材料9に吸収されている電解質水溶液又は水を各葉状たわみ性光発電シートの電解質水溶液層に送り込むための毛管集電体が収容されている。このように、リード線5は、末端葉脈14から主葉脈13を経て基部の集電用リード線まで電気的に接続され、基部適所から出力として外部に取り出される。一方、電解質水溶液又は水は、保水材料9から毛管作用又は浸透圧によって基部10を上昇し、葉柄部11を経て光発電シートの電解質水溶液層4に到達する。

【0041】上記の観葉植物の形を模倣した太陽光発電ユニットにおいて、毛管力を使い電解質水溶液を補充する注水部分は、該ユニットを固定する植木鉢に設けるのが好ましい。この場合、電解質水溶液の成分である水の供給は、植木鉢に注水することによって行われる。ここで注水される構造部分には、保水の目的で、上記の保水効果のある材料（たとえば吸水性ポリマー）を配置し、供給のための水を貯水する効率を向上させることができる。毛管の構造、浸透膜、そして保水効果のある吸水性材料は、本発明の目的を逸脱しない限りどのように変更してもさしつかえない。

【0042】このような構造をもつ太陽光発電ユニットを用いると、太陽光照射下で受光面積1cm²当り、電流として最大20mA、電圧として0.4～0.8Vの出力を得ることができる。なお、色素増感された多孔質半導体層3に、0.4μm以下の周期で細い条溝を設けると、光電変換効率を著しく増大させることが知られているので（特開平7-176773号公報）、各葉片に微細葉脈を模して細かい条溝を設けることにより、光電変換効率をさらに高めることができる。

【0043】また、このような構造をもつ太陽光発電ユニットの複数個を、互いに組み合わせ、直列又は並列に電気的に結線すると、かなり高い出力の太陽光発電装置を構成することができる。この場合、毛管作用によって供給される電解質水溶液もしくはその成分の水の供給のための配管も互いに連結した構造となっていることが好ましい。このようにすると、各ユニットへの供給は、システム内に設けられた1箇所の供給位置でまとめて行うことができる。

【0044】次に、本発明のたわみ性光発電シートの製造方法には、特に制限はないが、例えば塗布法、すなわち多孔質半導体を含む分散液を該支持体上に塗布し、加熱乾燥することによって多孔質層を支持体上に固定化するのが有利である。この際、半導体微粒子の分散液を

調製するには、前述のゾルーゲル法の他に、溶媒中で微粒子を化学反応の共沈生成物として析出させる方法、超音波照射や機械的粉碎によって超微粒子に粉碎し分散する方法などを用いることができる。

【0045】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒を用い、分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸又はキレート剤などを分散助剤として少量加えて、支持体上へ塗布し、製膜する。この塗布は、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、ブレード法、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法など、これまで塗布加工に際し慣用されている任意の方法を用いて行うことができる。また汎用機によるスピン法やスプレー法も用いることができる。凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷のような湿式印刷を用いて塗布してもよい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0046】塗設した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のために、加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理の温度範囲としては100℃以上250℃以下が効果があるが、樹脂支持体の加熱による変形や導電層の抵抗上昇を小さくする目的から、好ましい温度の範囲は100℃以上150℃以下である。また、半導体微粒子に対して該微粒子が強く吸収する紫外光などを照射したり、マイクロ波を照射して微粒子層を加熱することにより、微粒子の間の物理的接合を強める処理を行うこともできる。

【0047】そのほか、電着によって粒子の薄膜を担持する方法も用いることができる。すなわち、半導体微粒子を適当な低伝導度の溶媒、例えば純水、アルコールやアセトニトリル、THFなどの極性有機溶媒、ヘキサン、クロロホルムなどの非極性有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に添加し、凝集のないよう均一に分散し、電着すべき導電性樹脂シート電極と対極とを一定の間隔で平行に対向させ、この間隙に上記の分散液を注入し、両電極間に直流電圧を印加する。このようにして、分散液の濃度と電極間隔を選択することにより、基板電極に一定かつ均一な厚みの電着膜が形成される。

【0048】この際の半導体微粒子全体の厚さとしては1～30μm、好ましくは2～10μmの範囲で選ばれる。透明度を高める目的では2～6μmが好ましい。塗布量としては半導体微粒子の支持体1m²当り0.5～5～20g/m²、特に5～10g/m²が好ましい。

【0049】本発明のたわみ性光発電シートに対する光の照射は、色素増感された多孔質半導体の電極と対極のいずれか一方の側又はそれらの両方の側に対して行われる。また、1つの光発電シートを照射した光が該シ

ートを透過し、別の光発電シートをさらに照射する形で利用することもできる。光の入射の向きに対する各光発電シート面の向きは揃えてもよいし、ランダムであってもよいが、各シートの受光面は光の捕集率がよくなる方向に交互に離れて配置されているのが好ましい。

【0050】本発明の光発電シートには、光の輻射条件の計測や温度測定など、環境モニタリングに必要なセンシング素子を付設することができる。例えば、太陽光中の紫外線の輻射量を計測するセンサー、大気中に浮遊する塵あるいは大気中のガスを計測するセンサー、湿度を検出するセンサーなどを付設し、本シートを環境計測ロボットとして応用することができる。

【0051】本発明の光発電シートが出力する電力は、屋外、屋内の各種の装置を駆動させる目的で利用することができる。例えば、循環換気用ファンの回転、調光用装置への信号入力と装置の駆動、IT関連装置の駆動用として、防犯装置の管理、駆動、オーディオ装置の駆動、そして地域コミュニティーへの電力供給用として使用することができる。

【0052】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0053】実施例1

(1) 透明樹脂製導電性支持体の作製

透明ポリイミド(I. S. T社製)を厚さ0.5mmのフィルムに延伸加工し、CVD法によってフッ素ドーパ型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、厚さ500nm、面抵抗約18Ω/cm²、光透過率(500nm)が85%の導電性二酸化スズ膜を片面に被覆したプラスチック製のフレキシブルな透明導電性支持体を形成した。酸化スズ導電層の上に、補助リード線として、白金を葉脈のパターンとなるように真空スパッタリングにより厚み約200nmまで蒸着し、さらにその葉脈のパターンの上部にカーボンを厚み約100nmまで重ねて蒸着した。

【0054】(2) 導電性支持体への多孔質半導体薄膜の被覆

チタン塩化物溶液の蒸気を原料とする気相熱加水分解法によって、一次粒子の平均サイズが20nmでアナターゼ含量が70%の二酸化チタン超微粒子を調製した。得られた粒子を水とエチルアルコールとの混合溶媒(体積比9:1)に濃度15質量%で分散し、分子量20万のポリエチレングリコール(PEG)3質量%を添加して高粘度のエマルジョンを調製した。エマルジョンを上記の透明樹脂製導電性支持体上に均一な厚みで塗布し、乾燥後、空气中で350℃で50分間加熱処理を行った。さらに支持体の塗布面に100Wの高圧水銀灯からの紫外線を照射しながら200℃のもとで20分間処理を行った。このようにして、支持体上に、厚み5μmの酸化チタンの均一な薄膜が形成された。

【0055】(3) 色素増感多孔質半導体薄層の作製
長波長側に670nmまで吸収を有する増感色素として、水溶性のクロロフィルa誘導体ならびにクロロフィルb誘導体の混合物(モル比1:1)を、水に濃度 1×10^{-4} モル/リットルで溶解した。この色素溶液に添加剤として、スルホコハク酸系の界面活性剤を0.01モル/リットルの濃度となるように溶解して色素吸着用の溶液を調製した。上記の酸化チタン薄膜を担持した透明導電性樹脂支持体を、上記の吸着用色素溶液に浸漬して、攪拌下40℃で3時間放置した。このようにして色素を多孔質半導体層に吸着させたのち、電極を水で洗浄し、色素増感多孔質半導体電極を作製した。

【0056】(4) たわみ性光発電体シートの作製
樹脂支持体を含めた色素増感多孔質半導体電極を、緑葉の形に切って加工し、周囲の端部の半導体層を掻き落として、受光面積25.0cm²の受光層を形成した。この電極に対して、対極として上記の(1)で作製したポリイミド製透明導電性支持体(白金/カーボン補助リードのパターンを担持したもの)を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー(厚さ20μm)を挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120℃に加熱し、両基板を圧着した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。このようにしてシートの外側構造を作製した。次に、シートのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注液用の小孔を通して、電解液としてヨウ化リチウムとヨウ素(モル比3:2)ならびにスペーサーとして平均粒径20μmのナイロンビーズを3質量%含む電解質水溶液を用意し、小孔から毛細管現象を制用して電極間の空間にしみこませた。電解液の注入後、減圧下でシートを数時間吸引し、多孔質電極及び電解液を含めたシート内部の脱気を行い、最終的に小孔をエポキシ樹脂接着剤で封じた。

【0057】(5) 太陽光発電ユニットの作製
上記のように作製した光発電体シートの2つの電極出力端子を、観葉樹の茎の形態をとった集電管の正負2つの集電板に結線した。この茎の構造体は、中空の管からなり、管の壁には集電用の正極と負極の2種の金属電極が帯状にプリントされている。この帯状の金属電極に各シート(人工の葉)の正極と負極が結線される。また、管

の中空部には保水性の樹脂材料が充填されており、樹脂材料は水すなわち電解液補充用の水で気泡などによる間隙を生じることなしに含浸されている。光発電体シートを茎構造に物理的機械的に結合して電気的に結線する際、ユニットの電解質水溶液は茎の内部を満たす水とも連結するしくみとなっている。ユニットと茎を満たす水の連結部には、浸透圧を確保するための浸透膜のフィルム(イオン交換樹脂のフィルム)が挿入される。光発電体シートの出力は、茎の集電体に入力した後に、茎内部に設けた並列又は直列の回路によって電流と電圧の増強を受ける。本実施例のシステムでは、等価回路上、4個のユニットを直列につなげ、さらに4個の直列のユニットのセット同士を並列につなげて電力を集合させた。本実験で用いたユニット(葉)の総個数は16個であり、4個のユニットからなる直列回路が4つ並列に結合したものである。このようにして、複数の光発電体シートからの電力が光発電装置上で1つのDC電力にまとめられて、図2に示すようにシステムの系外に出力されるしくみである。

【0058】(5) 光発電装置の光発電性能の計測
500Wのキセノンランプ(ウシオ電気社製)に太陽光シミュレーション用補正フィルター(オリエール社製AM1.5Global)を装着し、上記の光発電装置に対し、入射光強度が100mW/cm²の模擬太陽光を、水平面に対する入射角度を様々変えて照射した。システムは屋内、気温18℃、湿度50%の雰囲気中に静置した。電流電圧測定装置(ケースレー製ソースメジャーユニット238型)を用いて、システムに印加するDC電圧を10mV/秒の定速でスキャンし、素子の出力する光電流を計測することにより、光電流-電圧特性を測定した。この測定において、入射角度を変えて得られた性能、すなわち、平均光電流密度(Jsc)、開放回路起電力(Voc)、光エネルギー変換効率(η)を表1に示す。ただし、ここで平均光電流密度(Jsc)は、システム全体が出力する光電流を、システムを構成する全てのユニットの受光可能な投影面積の和で割った値である。

【0059】

【表1】

実験番号	光照射とたわみ性光発電体シートの配置の条件		たわみ性光発電体シートの性能		
	光入射角度	システムの向き(ランダムに向きを回転させて測定)	平均光電流密度Jsc(mA/cm ²)	開放回路起電力Voc(V)	光エネルギー変換効率(%)
1	20度	状態1	2.0	0.52	0.7
2	45度	状態1	3.6	0.60	1.3
3	90度	状態1	6.5	0.52	2.4
4	45度	状態2	3.0	0.49	1.4
5	45度	状態3	3.9	0.50	1.6

なお、表中のシステムの向きの状態は次の意味をもつ。
状態1：光源に対して植木鉢を図2のような向きに置いた場合。
状態2：図2の向きから植木鉢を時計回りに90°回転させた場合。

状態3：図2の向きから植木鉢を時計回りに180°回転させた場合。

【0060】表1の結果から、本装置は水を発電に必要な循環型資源として用いて、天然の色素を用いて、太陽光を自然界の光合成のエネルギー効率(<1%)と同等

以上の効率で電気エネルギーに変換することができる。また、光の照射角度すなわち輻射強度によって出力が変化する性質を使い、本装置を使って太陽光の輻射強度に対応した各種の駆動装置（屋内の喚起ファンなど）の運転の環境制御が可能である。

【0061】実施例2

増感色素として、クロロフィルに代えてエオシンY、ならびにハイビスカスの花から抽出される赤色色素をそれぞれ用いて、実施例1と同様な方法で実験を行った。クロロフィル誘導体よりは光電流密度と光エネルギー変換効率が低い表1の結果とほぼ同様の開放起電力が得られた。

【0062】実施例3

太陽光発電ユニットに形成された光発電体シートの2個について、それぞれ末端をカッターで切断し、シートの内部の電解液を外気に露出させた。補充用の水の供給を絶って、鉢内の保水材料が乾燥した状態では、切断部分には空気が入り込んで、シート内の電解液は減量し、最終的になくなってしまい、光発電の機能が停止した。しかし、鉢内に補充用の水を満たして毛管による水の供給を開始すると、ユニット内に電解液が戻り、ユニットの発電機能が復帰した。次に、シートの切断面に、水分子のみを透過する逆浸透膜用の樹脂製透過膜を貼り付けて、エポキシ接着剤で固定し、電解質の漏洩のないようにシールした。この状態で補充用の水を満たして毛管による水の供給を続け、1日間放置した結果、シートの電解液は気泡の混入や液の減少が認められず、光発電も継続的に行われた。この方法では、ユニットから浸透膜を通過する微量の水の蒸発（葉からの蒸散作用に類似）が常時起こりうるが、蒸発した水は毛管作用によって供給される補給水によって連続的に補充されると考えられる。

【0063】実施例4

太陽光発電ユニットに形成した光発電体シートを紫外線を含む高照度光（10000lux）の連続照射のもとに30日間暴露した結果、シート内の増感色素（クロロフィル）の一部が分解し、脱色したことが認められた。これによりシートの光発電機能は1/3に低下した。そこで、シートを太陽光発電ユニットから外して、内部の電解液を除去したのち、再びユニットにセットし、シートに設けたリーク栓（電解液を外気とリーク

させるために設けた小孔に取り付けた栓）を外し、色素を約0.1mMの濃度で溶解した純水を補給水の代わりに用いて鉢に注水し、ユニット全体に1晩循環させた。この操作によって、シート内に色素溶液が充満し、同時に色素によって半導体多孔質層が再び染まったことが認められた。次に、色素溶液の供給を止め、シートを乾燥させた後に、色素溶液に代えて電解質を含む補給水を供給した結果、ユニット内に電解質水溶液が進入し、最終的にシートは電解液で満たされた。この操作によって光発電機能はほぼ正常に復帰した。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、太陽光エネルギー変換の効率に優れ、低コストでかつ環境循環性に優れ、環境負荷の低い色素増感半導体型のたわみ性光発電体シートが提供され、これを利用することにより、光合成によるエネルギー変換を人工の植物模倣システムによって駆動させ、環境センシングやグリーンケミストリーに基づく環境循環システムの教育に活用することのできるロボットの提供が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明たわみ性光発電体シートの構造の1例を示す断面図。

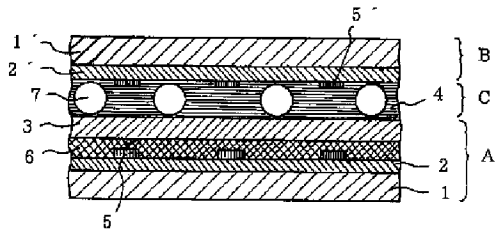
【図2】 観葉植物様の太陽光発電ユニットとした例を示す斜視図。

【図3】 図2の葉状シートの細部を示す平面図。

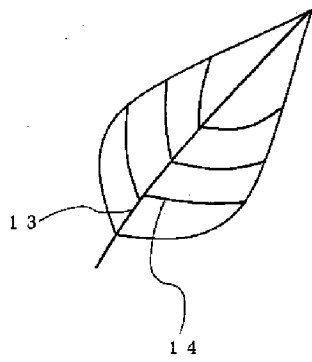
【符号の説明】

- 1, 1' たわみ性透明支持体シート
- 2, 2' 透明導電性層
- 3 多孔質半導体層
- 4 電解質水溶液
- 5, 5' リード線
- 6 下塗り層
- 7 微粒子材料
- 8 植木鉢
- 9 保水材料
- 10 水補給用兼集電用茎部
- 11 葉柄部
- 12 たわみ性光発電体シート
- 13 主葉脈
- 14 末端葉脈

【图1】



【图3】



【图2】

